This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

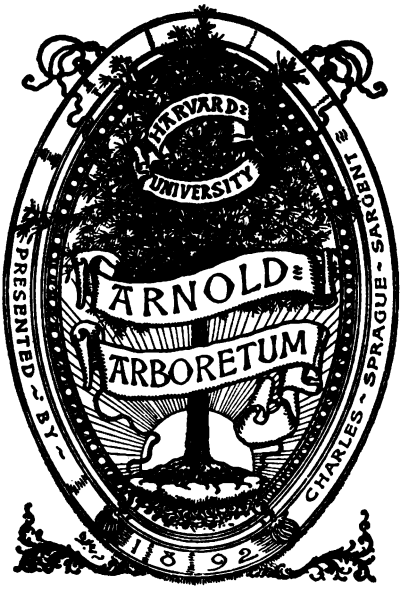
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Tn
V88

JP.

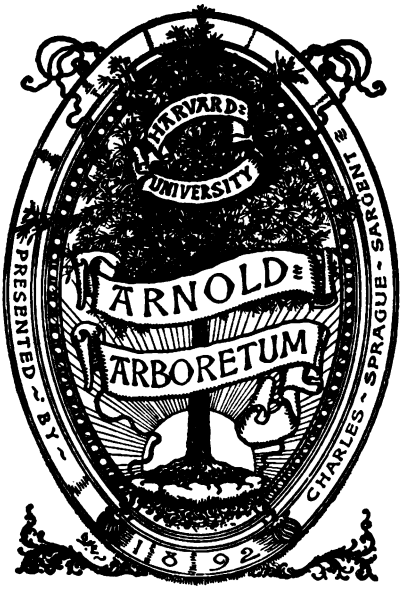


~~DEPOSITED AT THE~~
~~HARVARD FOREST~~
1943

RETURNED TO J. P.
MARCH, 1957

Tn
V88

JP.



DEPOSITED AT THE
HARVARD FOREST
1943

RETURNED TO J. P.
MARCH, 1967

Untersuchungen

über die

Quellung der Holzfaser.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät zu Kiel

vorgelegt

von

Berend Volbehr

aus Kiel.

Opponenten:

Dr. phil. **G. Bitter,**
Cand. chem. **J. Rissom,**
Cand. phil. **A. Kattein.**

Kiel.

Druck von Schmidt & Klaunig.

1896.

184789

Untersuchungen

über die

Quellung der Holzfaser.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät zu Kiel

vorgelegt

von

Berend Volbehr

aus Kiel.

Opponenten:

Dr. phil. **G. Bitter,**
Cand. chem. **J. Rissom,**
Cand. phil. **A. Kattein.**

Kiel.
Druck von Schmidt & Klaunig.
1896.

Nr. 8.
Rektoratsjahr 1896/97.

Imprimatur:

Dr. **Curtius,**
derzeitiger Dekan.

Herrn Professor Dr. Hermann Rodewald

in dankbarer Ergebenheit

Der Verfasser.

June 1911

24480

Um das Leben in der Zelle zu unterhalten, muss dieselbe Wasser und in Wasser gelöste Stoffe in sich aufnehmen können. Zum Teil tritt dabei das Wasser in die festen Körper selbst ein und quillt sie auf. Diese Eigenschaft der Quellungsfähigkeit besitzen das Protoplasma, die Stärkekörner, die Zellhaut und überhaupt die wesentlichen zum Aufbau notwendigen Teile des Organismus. Man nennt diese quellungsfähigen organischen Substanzen „organisirte Körper", zum Unterschiede von den anorganischen porösen Körpern. Letztere enthalten präexistirende Hohlräume, die sich mit Wasser füllen können, ohne dadurch ihr Volumen zu vermehren z. B Thon, Gyps u. a. Erstere dagegen lassen das Wasser zwischen ihre kleinsten Teilchen treten, und nehmen dabei an Volumen zu.

Um die Art und Weise, wie dies geschehen kann, zu veranschaulichen, lasse ich zunächst eine kurze Darstellung der Naegelischen Hypothese über die Molekularstruktur organisirter Körper folgen. Hiernach bestehen diese Körper aus unmessbar kleinen Teilchen, den Micellen, welche weit jenseits der mikroskopischen Sichtbarkeit liegende Kristalle[1]) darstellen, die aus einer Gruppe von Molekülen bestehen. In trockenem Zustande können diese Micellen sich bis zur Berührung nähern; bei der Aufnahme von Wasser werden sie durch dasselbe auseinandergetrieben und umkleiden sich mit einer Wasserhülle. Die äussere Gestalt der Micellen kann alle möglichen Formen annehmen, meistens sind sie polyedrisch. Sie können sowohl wie ein einfacher Kristall wachsen, wie auch in der Weise, dass sich zwei benachbarte Micellen vereinigen, indem der sonst mit Wasser erfüllte Zwischenraum sich mit Substanz ausfüllt.

[1]) Naegeli, Theorie der Gährung pag. 123—25.

Damit nun die organisirten Substanzen Wasser unter Volumzunahme aufnehmen können, also die Fähigkeit des Quellens besitzen, muss die Anziehungskraft zwischen Substanz und Wasser in einem schnelleren Verhältnis abnehmen, als die zwischen den auseinandergetriebenen Substanzteilchen[1]). Oder mit andern Worten: Die Micellen müssen grössere Neigung haben, sich mit Wasser zu umhüllen, als sich gegenseitig anzuziehen. Naegeli[2]) erklärt diese Erscheinung auf doppelte Art. Entweder geschieht die Anziehung des Wassers durch eine Kraft, die nur an der Oberfläche der Substanzteilchen wirkt, so dass dieselben sich mit einer dünnen Schicht von Wasser überziehen; oder aber die Micellen ziehen nicht nur mit der Oberfläche, sondern mit ihrer ganzen Masse die Wasserteilchen an, wie sie auch mit ihrer ganzen Masse auf andere Substanzteilchen einwirken.

Es ist nun nicht notwendig, dass alles von einem gequollenen Körper aufgenommene Wasser von den Micellen angezogen wird, sondern es können sehr wohl mit Wasser gefüllte Räume zwischen den Micellen sich befinden, welche nicht in dem Bereiche ihrer Anziehungskraft liegen. Führt man einem quellbaren Körper das Wasser in gasförmigem Zustande zu, so nimmt derselbe nur soviel auf, wie nötig ist, um einen Ausgleich zwischen der Anziehungskraft von Wasser zu Substanz, und von Substanz zu Substanz herbeizuführen. Natürlich ist diese Quantität viel geringer, als die, welche ein quellender Körper überhaupt aufzunehmen vermag. Diese letztere wird vielfach als Quellungsmaximum bezeichnet, während ich mit demselben die grösste Aufnahme von Wasser in gasförmigem Zustande bezeichnen will.

Lässt man einen organischen Körper in einer andern Flüssigkeit als Wasser quellen, so gelten im allgemeinen dieselben Regeln. Doch giebt es viele Flüssigkeiten, bei denen die Anziehungskraft zwischen Substanz und der betreffenden Flüssigkeit nicht in dem Maasse statt hat, dass sie im Stande ist, die Micellen mit einer Flüssigkeitshülle zu umgeben, dieselben also nicht auseinanderzutreiben vermag. Durch diese findet demnach ein merkliches Aufquellen der organisirten Substanz nicht statt. Zu ihnen gehören

[1]) Pfeffer, Pflanzenphysiologie 1 pag. 23.
[2]) Naegeli, Stärkekörner.

Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff[1]), Petroleum[2]) u. a. mehr. Diese vermögen nicht zwischen den Micellen hindurchzudringen, und können deshalb nicht eine Volumzunahme des betreffenden organisirten Körpers bewirken.

Die physikalischen Eigenschaften der organisierten Körper sind bekanntlich im trockenen und im gequollenen Zustande sehr verschieden. So finden wir z. B. das Protoplasma, sowie die Zellhaut im trockenen Zustande spröde und brüchig, während sie gequollen einen hohen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit aufweisen. Ferner wird auch die Elastizität durch die Quellung erheblich beeinflusst, indem nachgewiesen ist[3]), dass dieselbe im gequollenen Zustande eine wesentlich geringere ist, als im trockenen.

Für das Wachsthum und das Leben in organisierten Körpern ist ein bestimmter Gehalt an Wasser eine notwendige Voraussetzung, und von seinem Wechsel ist der Verlauf mancher Vorgänge im Organismus, sowie die Bedingungen der physikalischen Eigenschaften in demselben abhängig. Die Menge an Wasser, die ein organisierter Körper beim Quellen in sich aufnehmen kann, ist selbstverständlich sehr verschieden. So beträgt nach Naegeli[4]) in gequollenen Stärkekörnern die Wassermenge $^2/_5 - ^1/_2$ ihres Gewichtes. Andererseits nehmen gallertartige Palmellaceen und Nostocaceen[5]) u. a. 200 und mehr Gewichtsteile Wasser auf ein Teil fester Substanz auf. Nach Versuchen von Sachs[6]) nimmt Holz dagegen nur sein halbes Volumen an Wasser auf.

Da das Wasser genötigt ist, bei der Quellung die Micellen des quellbaren Körpers auseinanderzuschieben, und nicht präexistirende Hohlräume ausfüllt, so bedarf es einer grossen Kraft, die das zu leisten im Stande ist. Wie ungeheuer diese Kraft sein muss, ergiebt sich aus der Wärmeentwickelung und der damit verbundenen Volumzusammenziehung beim Quellen. Eine Wärmebildung beim Quellen von organisierten Substanzen hat zuerst Pouillet[7]) erkannt, indem er nachwies, dass bei Absorption von

[1]) Pfeffer Pflanzenphysiologie I pag. 25.
[2]) Flückiger: Fresenius, Zeitschr. f. Anal. Chem. Bd. V. pag. 51.
[3]) Reinke, Über die Quellung, p. 21.
[4]) Stärkekörner, pag. 51.
[5]) Ebendort, pag. 342.
[6]) Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, pag. 288.
[7]) Annal. de Chimie et de Physique 1882 Bd. 20. p. 160 u. f.

Wasser die Temperatur bis zu + 10° sich erhöhen kann. Jungk und Sachs[1]) beobachteten (1865) die Erwärmung bei der Imbibition der Stärke. Weiterhin finden wir von Reinke[2]) eine Entbindung freier Wärme bei Versuchen mit Erbsenmehl und gereinigter Laminaria nachgewiesen. Naegeli[3]) fand eine Erwärmung ganz trockner Stärke durch Aufnahme von Wasser bis zu 11,6° C. Über das Prinzip dieser Quellungserscheinung äussert sich Naegeli[4]) folgendermassen: Die Imbibition setzt sich aus drei verschiedenen Vorgängen zusammen. Wenn nämlich die Micellen auseinandergetrieben werden, so wird dadurch eine Arbeit geleistet, wie wenn ein Gewicht gehoben resp. vom Erdmittelpunkt entfernt wird. Ferner geraten die Micellen durch die Stösse, die ihnen die Wassermoleküle geben, in lebhaftere Bewegung. Diese beiden Arbeitsleistungen versetzen die Wasserteilchen in geringere Bewegung, wodurch ihr Wärmevorrat geringer wird. Schliesslich wird eine bestimmte Menge von Wasser durch die Micellen besonders stark angezogen, wodurch sie in einen mehr oder weniger starren Zustand übergehen; hierbei muss Wärme frei werden. Bei der Quellung treten also drei Faktoren zusammen; zwei von ihnen binden Wärme, der dritte macht dieselbe frei. Da dieser letzte bei weitem der stärkste ist, so muss bei der Quellung ein Steigen der Temperatur stattfinden.

Was die zweite Quellungswirkung, die Volumzusammenziehung betrifft, so hat zuerst Quincke[5]) dieselbe durch Versuche mit Muskelfaser und ähnlichen organisierten Substanzen nachgewiesen, und darnach den Satz aufgestellt, dass die Verbindung, welche ein in Wasser quellender Körper mit diesem eingeht, von einer Kontraktion begleitet ist, so dass das Gesammtvolumen beider nach der Quellung ein geringeres als vor derselben ist. Wir finden auch schon bei Naegeli[6]) eine Andeutung über die Kontraktion beim Quellen, nämlich bei Besprechung der von Payen mit trockner Kartoffelstärke gemachten Versuche, wobei die Volumzunahme

---

[1]) Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiol. p. 265.
[2]) Über die Quellung pag. 76 u. f.
[3]) Theorie der Gährung 1879. pag. 133.
[4]) Ebendort.
[5]) Pflügers Archiv 1870. pag. 332.
[6]) Stärkekörner, pag. 53.

nur 50 % betrug, während 54 % Wasser aufgenommen wurden. Naegeli meint, dass die Abnahme desselben zum Teil auf Rechnung des kleinen Hohlraums zu setzen sei, welcher sich meistens beim Austrocknen der Kartoffelstärkekörner im Schichtenzentrum bildet. Es wäre aber auch möglich, sagt Naegeli, dass bei der Durchdringung der Substanz mit Wasser eine „etwelche" Verdichtung stattfände. — Mit den luftfreien Geweben mariner Algen, dem Laubkörper von Laminaria saccharina und digitata stellte Reinke[1]) Quellversuche an, wobei sich ebenfalls eine Volumkontraktion ergab.

Wie man sieht, fehlt es bis dahin noch an genaueren Untersuchungen über diese Quellungserscheinungen. Erst in neuester Zeit sind durch Rodewald[2]) die Quellungswärme und die Volumkontraktion bei der Stärke genauer bestimmt. Hierbei hat sich ergeben, dass diese Grössen stark abhängig sind von dem Trockenzustande des Materials, sowie auch von der Temperatur. Es erscheint daher von Interesse unter Rücksichtnahme der von Rodewald gemachten Erfahrungen, diese Versuche auf andere quellbare Substanzen zu übertragen, und sie weiter zu vervollständigen.

Nächst der Stärke ist wohl einer der wichtigsten und verbreitetsten organisirten Körper im Pflanzenreich das Holz. Ich habe es desshalb unternommen die Quellungserscheinungen bei der Holzfaser näher zu untersuchen, indem ich besonders die Volumzusammenziehung und die Quellungswärme in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt ermittelt, und den Zusammenhang dieser beiden experimentell nachgewiesen habe. Ausserdem habe ich noch die spezifische Wärme der Holzfaser in verschiedenen Quellungsstadien und bei verschiedener Temparatur bestimmt, um mittelst dieser und der beiden vorhergenannten Grössen noch einige andere durch Rechnung zu ermitteln.

---

[1]) Über die Quellung pag. 60 u. f.

[2]) Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. 1896.

I.

Die Volumzusammenziehung beim Quellen der Holzfaser in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Um die Volumzusammenziehung beim Quellen der Holzfaser bestimmen zu können, musste zunächst für ein Material Sorge getragen werden, welches von durchaus gleichmässiger Beschaffenheit war, und, um sein Volumen genau ermitteln zu können, einen pulverförmigen Zustand hatte. Es wurden zunächst Versuche mit gehobeltem Lindenholz gemacht, doch konnte dasselbe wegen der Ungleichmässigkeit und zu geringen Feinheit nicht verwandt werden. Auch reine Cellulose in Form von fein zerschnittenem schwedischen Filtrirpapier habe ich versuchsweise angewandt, doch scheint dasselbe selbst in diesem zerkleinerten Maasse nicht gleichmässig von Wasser durchdrungen zu werden, da die Resultate zu ungenau ausfielen, um weiter damit operieren zu können. Schliesslich wurde dann sogenanntes „Holzmehl" aus einer Holzschleiferei in München, das aus Fichtenholz hergestellt war, als sehr zweckentsprechendes Material für die vorliegende Arbeit benutzt. Dieses wurde, um es möglichst von fremden Bestandteilen und Verunreinigungen zu befreien, einem Reinigungsprozess nach Art der Bestimmung der Rohfaser unterworfen. Zu diesem Zweck wurde das Holzmehl zuerst mit schwefelsäurehaltigem, dann noch mehrere Male mit reinem Wasser je eine Stunde gekocht, und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde es auf dieselbe Art mit alkalihaltigem (Natronlauge) Wasser behandelt, und dann nochmals wieder mit säurehaltigem. Schliesslich wurde die Holzfaser in kleinen Portionen durch eine Extraktion mittelst Alkohols im Rückflusskühler von den ihr anhaftenden Farbstoffen nach Möglichkeit befreit. Es resultirte die

sogenannte „Rohfaser", eine staubige, pulverförmige Masse von gelblichem Aussehen, die unter dem Mikroskop betrachtet, deutlich durch die Hoftüpfel die Struktur des Koniferenholzes erkennen liess, und zugleich ergab, dass alle Zellen angeschnitten waren, so dass sich beim Vermischen mit Wasser die Luft vollständig aus denselben entfernen liess.

Letzterer Umstand ist für Volumbestimmungen von grosser Wichtigkeit, da man mit einem quellbaren Material, welches lufthaltige Zellen oder andere geschlossene Hohlräume hat, keine genauen Volumbestimmungen ausführen kann.

Da die Zusammensetzung der Holzarten eine verschiedene ist, und geringe Verunreinigungen nicht ausgeschlossen waren, so schien es wünschenswert, sich über die Bestandteile des Materials durch die Analyse aufzuklären. Zunächst wurden Aschenbestimmungen gemacht; diese ergaben im Mittel:

0.7939 % Asche.

Die Elementaranalyse ergab nach Abzug der Asche:

C = 52.66 %
H = 6.563 „
O = 40.1462 „
N = 0.6308 „

Chevandier [1]) hat für einige Holzarten, allerdings nicht für Fichtenholz, die Bestandteile im trocknen Zustande bestimmt, und hat ähnliche Resultate erhalten, wie das oben angeführte. Der hohe Gehalt an Kohlenstoff erklärt sich daraus, dass die sogen. Rohfaser, die man durch den beschriebenen Reinigungsprozess erhält, mehr C enthält als Cellulose, und man kann sie nach König [2]) als ein Gemenge von Cellulose und Lignin auffassen, deren ersteres 44.44 % C enthält, und letzteres 55—62 % C besitzen soll. Jedenfalls aber hatte das Material eine dem Holze entsprechende Zusammensetzung, und entsprach auch, besonders wegen seiner gleichmässigen Beschaffenheit, seinem Zweck.

Da nun, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die Volumzusammenziehung vom Wassergehalt des Materials abhängig ist, so kam es weiter darauf an, dasselbe auf einen mög-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] 10. pag. 129.
[2]) Nahrungs- und Genussmittel 2 T. 1893. pag. 450.

lichst konstanten Trockenzustand zu bringen, bei welchem die Wassermenge gleich o angenommen werden konnte. Dies habe ich in der Weise zu erreichen gesucht, dass ich die Holzfaser in kleinen Portionen zwischen zwei Schwefelsäurebehälter in einen Exsiccator brachte, der mit einem Quecksilbermanometer versehen war, und diesen mit der Wasserstrahlluftpumpe so weit als möglich evacuirte. In diesem Exsiccator wurde das Material etwa zwei bis drei Wochen belassen, wodurch es hinreichend getrocknet wurde, um später, wie wir weiter unten sehen werden, ein gleichmässiges trocknes Material darzustellen.

Das Verfahren, welches ich eingeschlagen habe, um eine Volumkontraktion beim Quellen möglichst genau messen zu können, leitete ich aus der Erwägung ab, dass, wenn man das Volumen des Holzes sowohl unter Wasser, worin es quillt, bestimmt, als auch unter einer andern Flüssigkeit, worin keine Quellungserscheinungen auftreten, und von diesen beiden Versuchen das erstere ein niedrigeres Resultat giebt, als das letztere, so muss die Differenz dieser beiden Zahlen gleich der stattgefundenen Volumkontraktion sein. Es war als wahrscheinlich vorauszusehen, dass dieselbe mit der fortschreitenden Quellung allmählich zunehmen werde, bis das Quellungsmaximum erreicht ist. Daher mussten die spezifischen Volumbestimmungen sowohl unter einer Flüssigkeit, die keine Quellung verursacht, mit Substanz in allen Quellungsstadien d. h. mit verschiedenem Wassergehalt angestellt werden, um so den Verlauf der Volumkontraktion konstatieren zu können, als auch mussten Bestimmungen unter Wasser gemacht werden, um die grösstmöglichste Kontraktion zu ermitteln.

Es wurden zunächst Bestimmungen des spezifischen Volumens der trocknen Holzfaser unter Wasser gemacht, wobei unter spezifischem Volumen das Volumen der Gewichtseinheit verstanden werden soll. Hierzu bediente ich mich besonders hergestellter Pyknometer aus Jenaer Hartglas von ca. 40—50 ccm Inhalt. Der in eine Kapillare endigende und mit einer Marke versehene Stopfen war derart eingeschliffen, dass die mit Wasser, oder mit dem später verwandten Petroleumäther gefüllten Pyknometer nach mehrstündigem Stehen keinen, oder nur sehr geringen Gewichtsverlust aufzuweisen hatten, wodurch Dichtungsmittel jeglicher Art ver-

mieden wurden. Ausserdem war der Stopfen noch mit einer aufgeschliffenen Kappe bedeckt.

Nachdem der Inhalt der Pyknometer festgestellt war, wurden dieselben mit einem hinreichenden Quantum der getrockneten Holzfaser beschickt, und zwar mittels eines Trichters so schnell wie möglich, um einer Feuchtigkeitsaufnahme nach Kräften vorzubeugen. Da jedoch eine geringe Wasseraufnahme nicht wohl zu vermeiden war, und um einen gleichmässigen Trockenzustand zu erhalten, wurden die Pyknometer jetzt wieder in einen Vakuumexiccator gebracht und darin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei einigen Versuchen habe ich anstatt dessen das Pyknometer in einem mit einem Thermoregulator versehenen Trockenschrank bei 108° getrocknet, ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz. Letztere wurde in der Regel nach 7—8 Stunden erreicht. — Die zu diesen Versuchen verwandte Menge Substanz betrug, da das Holzmehl sehr voluminös ist, nur ca. 3—4 Gramm. — Nachdem das Gewicht dieser Trockensubstanz ermittelt war, wurde dieselbe mit soviel gut ausgekochtem Wasser übergossen, dass sie vollkommen damit bedeckt war. Um alle Luft aus dem Holz zu entfernen, wurde es mit dem Wasser durch einen Draht gehörig vermischt, und das Pyknometer dann in einen als Rezipienten benutzten Exsiccator gebracht, der langsam mittelst der Wasserstrahlluftpumpe so weit evakuirt wurde, bis das Wasser eine Neigung zum Sieden zeigte. Dabei wurde durch fortwährendes Klopfen einem Herausschleudern von Substanz vorgebeugt. Waren nach dem Öffnen des Exsiccators noch Luftblasen im Pyknometer bemerkbar, so wiederholte ich das Experiment noch einmal. Schliesslich wurde das Pyknometer mit Wasser aufgefüllt, und, nachdem die Substanz sich zu Boden gelagert hatte, der Stopfen fest eingesetzt. Da nun diese Volumbestimmungen wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit von der Temperatur abhängig sind, so wurden dieselben sämmtlich bei 20° ausgeführt. Um die Pyknometer auf diese Temperatur zu bringen, wurden sie in einen mit Rührwerk versehenen Thermostaten hineingestellt, der genau 20° hielt. Die Temperatur ward mittelst eines Horizontalmikroskops von dem in das Wasser hineinragenden Thermometer abgelesen, welches während der Bestimmungen höchstens um den vierten Teil eines Zehntel Grades schwankte, eine Differenz, die bei diesen Messungen nicht in Betracht kommt.

Die Pyknometer blieben jedesmal so lange im Wasser, bis ihre Temperatur mit der des Thermostaten ausgeglichen war, d. h. so lange, bis der auf die Marke der Kapillare eingestellte Flüssigkeitsfaden keine Schwankung mehr anzeigte. Dann wurde die Kappe aufgesetzt, das Pyknometer abgetrocknet und gewogen.

Die Resultate lassen sich folgendermassen berechnen: Zieht man von dem Gewicht des mit Holzfaser und Wasser gefüllten Pyknometers, das Gewicht der Holzfaser und das des Pyknometers ab, so bleibt das Gewicht des Wassers im Pyknometer übrig. Dieser Faktor muss zunächst, da ein Gramm Wasser bei 20° ein Volumen von 1.001744 [1]) ccm besitzt, mit dieser Zahl multipliziert werden, um das Volumen des Wassers im Pyknometer zu erhalten. Aus der Differenz des vorher bei 20° ausgemessenen Wasservolumen des Pyknometers und dem eben erhaltenen, ergiebt sich das Volumen, welches die Holzfaser einnimmt. Der Quotient aus letzterem und dem Gewichte der Holzfaser ist dann das gesuchte spez. Volumen.

Wir können demnach folgende Formel aufstellen:

$$s = \frac{v - [1{,}001744\ c - (p + a)]}{a}$$

worin

s das gesuchte spezifische Volumen,
v das Volumen des Pyknometers,
c das Gewicht des Pyknometers
+ Holzfaser + Wasser,
p das Gewicht des leeren Pyknometers,
a die angewandte Substanz,
1.001744 = 1 gr Wasser bei 20° bedeutet.

Die folgende Tabelle giebt die zur Berechnung nötigen Daten und die Resultate.

---

[1]) Wüllner, Experimentalphysik 1875, III pag. 73 nach Rosetti.

Spezifisches Volumen der Holzfaser unter Wasser.
(Holzfaser bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet. Temp. 20°.)

Nummer	Pyknometer leer	Reduziertes Volumen desselben	Pyknometer + Holzfaser + Wasser	Angewandte Substanz	Spezifisches Volumen unter Wasser
1	29.8505	43.3157	74.3045	3.6348	0.6671
2	29.8505	43.3157	74.3846	3.8795	0.6677
3	29.8505	43.3157	74.3064	3.6445	0.6674
4	30.7745	44.9937	76.8685	3.5251	0.6671
5	29.8505	43.3157	74.0114	2.7540	0.6671
6	35.5938	45.2144	81.7175	2.9669	0.6680
7	35.5938	45.2144	82.0535	4.0567	0.6671
8	30.7745	44.9937	77.0430	4.0585	0.6670
9	29.8505	43.3157	74.2035	3.3473	0.6686
10	30.7745	44.9937	76.9795	3.8750	0.6683

Im Mittel: 0.6675.

Wir ersehen aus der Tabelle, dass trotz der verhältnismässig geringen Substanzmenge zu dem grossen Volum des Wassers, doch ziemlich übereinstimmende Zahlen gefunden wurden.

Nachdem wir im vorigen Abschnitt das spezifische Volumen der trocknen Holzfaser, die aber durch das Wasser gequollen war, bestimmt haben, müssen wir jetzt dasselbe unter einer Flüssigkeit messen, bei der eine Quellung ausgeschlossen ist. Als solche wurde Petroleumäther aus mehreren Gründen verwandt. Zunächst findet nach Flückiger[1]) unter Petroleum eine Quellung nicht statt, ausserdem lässt sich Petroleumäther leicht ohne Rückstand verdunsten, wodurch es möglich wurde, mit derselben Menge Substanz, die im Pyknometer verblieb, mehrere Bestimmungen nacheinander auszuführen. Allerdings ergab sich im Verlaufe der Untersuchungen, dass das spez. Volumen des Petroleumäthers, wenn er bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, nicht ganz beständig war, sondern allmählich etwas abnahm. Es musste dasselbe daher öfters von neuem ermittelt werden. Hierbei fand

[1]) Fresenius, Zeitschrift f. Analyt. Chemie Bd. V. pag. 305.

ich während eines Zeitraums von $^3/_4$ Jahren, in dem diese Versuche gemacht wurden, viermal einen verschiedenen Wert. Die Mittel aus je drei Bestimmungen sind folgende Zahlen:

1. 1.4264.
2. 1.4259.
3. 1.4254.
4. 1.4250.

} Spezifisches Volumen des Petroleumäthers.

Natürlich wurden auch diese Versuche bei 20° ausgeführt.

Wir haben jetzt sowohl das spezifische Volumen der trocknen, wie auch das durch Wasser in verschiedener Menge angequollenen Holzfaser unter Petroleumäther zu bestimmen, um so die Volumkontraktion, und ihre Abhängigkeit vom Quellungsstadium ermitteln zu können.

Die Ausführung war eine ähnliche, wie oben angegeben. — Zunächst wurde jedesmal, wenn das Pyknometer mit neuer Substanz beschickt war, eine Bestimmung mit trockner Holzfaser gemacht. Diese wurde mit Petroleumäther übergossen, alsdann das Pyknometer, um die Luftblasen zu entfernen, vorsichtig evakuiert, und schliesslich mit der Flüssigkeit aufgefüllt. Der weitere Verlauf war derselbe, wie bei den Bestimmungen unter Wasser. Damit nach dieser ersten Messung die im Pyknometer befindliche Substanz, deren Gewicht genau bekannt war, noch zu weiteren Versuchen benutzt werden konnte, wurde der grösste Teil der Flüssigkeit vorsichtig abgehoben; der Rest ward so weit wie möglich durch Verdampfen im Wasserbade und gleichzeitiges Heraussaugen des Dampfes durch Überleiten eines Luftstromes entfernt, und die jetzt noch feuchte Holzfaser im Trockenschrank bei 108° so lange getrocknet, bis das ursprüngliche Gewicht derselben wieder erreicht war. Um nun eine wasserhaltige Holzfaser zu erhalten, in der das Wasser gleichmässig verteilt war, musste der Substanz dasselbe in gasförmigem Zustande zugeführt werden. Dies wurde auf folgende Art erreicht. Ein an einem Draht befestigtes und mit Wasser getränktes Wattestückchen wurde in das Pyknometer gehängt, und dieses dann in einen als Rezipienten dienenden Exsiccator gebracht, der evakuiert wurde. Nun wirkte die Holzfaser gleichsam als wasserentziehendes Mittel für die Watte. Je nach der Dauer der Einwirkung wurde ein niederer oder höherer Prozentgehalt an Wasser erhalten.

Auf die oben beschriebene Art konnte ich ein und dieselbe Substanz bei vorsichtigem Arbeiten etwa 4—5 mal verwenden, ehe ich neues Material nehmen musste. Dass diese Bestimmungen nicht so genau ausfallen können, als die unter Wasser, ist durch die Eigenschaften des Petroleumäthers gegeben. Derselbe hat einen ziemlich beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten, so dass eine Temperaturschwankung im Wasser des Thermostaten, oder ein unvollkommener Ausgleich zwischen Pyknometer und Thermostatentemperatur, immer schon eine Veränderung des Resultats zur Folge haben kann, da der etwaige Messungsfehler des Petroleumäthers sich auf das Holz überträgt. Immerhin sind dieselben aber derart, dass sie brauchbar sind, um den Verlauf der Volumkontraktion konstatieren zu können.

Folgende Erwägung bringt uns zu der Berechnung dieser Versuche: Zieht man von dem mit Holzfaser, eventuell Wasser, und Petroleumäther gefüllten Pyknometer, das Gewicht des Pyknometers sammt der Holzfaser und des ev. Wassers ab, so bleibt das Gewicht des Petroleumäthers übrig. Dieses multipliziert mit seinem spezifischen Volumen, giebt das Volumen des Petroleumäthers. Addiert man hierzu noch das etwaige Wasser, und subtrahiert die Summe von dem Volumen des Pyknometers, so erhält man das Volumen der Holzfaser. Der Quotient aus dem Volumen der Holzfaser und ihrem Gewicht, ist dann das gesuchte spezifische Volumen derselben.

Folgende Formel besagt dasselbe:

$$s = \frac{v - [(g - b)\, s_1 + w]}{a}$$

Hierin bedeutet:

s das gesuchte spezifische Volumen,
v das Volumen des Pyknometers,
g das Gewicht der Holzfaser + Wasser + Petroleumäther + Pyknometer,
b das Gewicht des Pyknometers + Holzfaser + Wasser,
s_1 das spezif. Volumen des Petroleumäthers,
w das Wasser [das spez. Volumen desselben kann ohne Einfluss auf das Resultat = 1 gesetzt werden],
a die angewandte Substanz.

Spezifisches Volumen der Holzfaser unter Petroleumäther mit einem Wassergehalt von 0—23.24 %. Temp. 20°.

Nummer	Pyknometer mit Holz	Pyknometer mit Holz + Wasser	Pyknometer mit Holz + Wasser + Petr.-Äther	Reduziertes Volumen des Pyknometers	Spezifisches Volumen des Petr.-Äthers	Angewandte Substanz	Wassergehalt w. Gewicht	Wassergehalt w. Prozent	Spezifisches Volumen der Holzfaser	
1	41.8180	—	78.7200	56.4260	1.4264	5.3491	—	—	0.7086	
2	39.6452	—	69.3519	45.2144	1.4254	4.0514	—	—	0.7082	
3	34.4886	—	64.2122	44.9937	1.4254	3.7141	—	—	0.7074	0.7083
4	39.3188	—	69.1785	45.2144	1.4259	3.7160	—	—	0.7096	
5	33.4841	—	62.0507	43.3157	1.4259	3.6346	—	—	0.7078	
6	39.6452	39.7020	69.4034	45.2144	1.4254	4.0514	0.0568	1.402	0.6965	
7	34.4886	34.5469	64.2583	44.9937	1.4254	3.7141	0.0583	1.57	0.6960	
8	41.8180	41.9435	78.8075	56.4260	1.4264	5.3491	0.1255	2.347	0.6931	
9	33.8167	33.9058	63.9430	44.9937	1.4250	3.0422	0.0891	2.929	0.6905	
10	34.4886	34.6164	64.3097	44.9937	1.4254	3.7141	0.1278	3.442	0.6873	
11	32.7065	32.8073	61.7550	43.3157	1.4250	2.8570	0.1008	3.527	0.6873	
12	39.1143	39.3135	76.6100	56.4307	1.4250	4.5108	0.1992	4.416	0.6836	
13	34.4886	34.6749	64.3298	44.9937	1.4254	3.7141	0.1863	5.016	0.6829	
14	39.6452	39.8656	64.4982	45.2144	1.4250	4.0514	0.2204	5.441	0.6829	
15	38.7439	39.0028	76.4422	56.4307	1.4250	4.1404	0.2589	6.267	0.6810	
16	34.4886	34.7343	64.3626	44.9937	1.4250	3.7141	0.2457	6.615	0.6800	
17	38.7439	39.0754	76.4830	56.4307	1.4250	4.1404	0.3315	8.005	0.6747	
18	39.7977	40.1731	69.6470	45.2144	1.4259	4.1949	0.3754	9.432	0.6713	
19	39.3188	39.7000	69.4015	45.2144	1.4259	3.7160	0.3812	10.26	0.6680	
20	33.4841	33.9448	62.2960	43.3157	1.4259	3.6346	0.4607	12.68	0.6685	
21	41.8180	42.5670	79.1145	56.4260	1.4259	5.3491	0.7490	14.02	0.6667	
22	39.3188	39.9372	69.4798	45.2144	1.4259	3.7160	0.6184	16.64	0.6653	
23	39.7977	40.5441	69.7700	45.2144	1.4259	4.1949	0.7490	17.79	0.6664	
24	33.8167	34.3463	64.1344	44.9937	1.4250	3.0422	0.5296	17.41	0.6630	
25	39.1143	39.9875	76.8800	56.4307	1.4250	4.4175	0.8732	19.36	0.6619	
26	33.7148	34.4840	62.5200	43.3157	1.4259	3.8613	0.7722	20.00	0.6645	
27	39.1143	40.0498	76.8753	56.4307	1.4250	4.5108	0.9355	20.73	0.6661	
28	38.7439	39.6150	76.6700	56.4307	1.4250	4.1404	0.8711	21.04	0.6655	
29	32.7065	33.3255	61.9595	43.3157	1.4250	2.8570	0.6190	21.67	0.6627	
30	33.9755	34.8708	62.7011	43.3157	1.4254	4.1260	0.8953	22.10	0.6668	
31	41.8180	43.0075	79.2365	56.4260	1.4264	5.3491	1.1895	22.24	0.6653	
32	41.3797	42.4820	79.0025	56.4307	1.4254	4.9099	1.1023	22.45	0.6664	
33	32.7065	33.3702	61.9707	43.3157	1.4250	2.8570	0.6637	23.24	0.6637	

Betrachten wir die Resultate, die zwischen 0.7083 und 0.6619 liegen, so sehen wir, dass wir eine messbare Volumkontraktion, die brauchbar ist, mit einiger Sicherheit nur bis zu einem Wassergehalt von etwa 18 % konstatieren können. Von da ab fangen die Resultate an zu schwanken. Ausserdem zeigen einige von ihnen einen geringeren Wert, als wie das bei den Bestimmungen unter Wasser ist. Das kann natürlich nur an der Ungenauigkeit dieser Versuche liegen, welche ihren Grund in der schon erwähnten Temperaturschwankung, und in dem ungünstigen Verhältnis von Substanz zu Petroleumäther hat. Ausserdem wird das Schwanken der Zahlen bei den Versuchen mit hohem Wassergehalt wohl auch mit auf diesen zurückzuführen sein, da bei der Sättigung der Holzfaser mit Wasser die obere Schicht stärker imbibirt, ja vielleicht sogar einen Überschuss von Wasser haben wird, während die weiter unten befindlichen Massen noch nicht das Quellungsmaximum erreicht haben, und hierdurch dann eine Fehlerquelle zu entstehen scheint.

Eine graphische Darstellung der Volumkontraktion können wir uns in der Weise machen, dass wir die spezifischen Volumina der Holzfaser in rechtwinklige Koordinaten eintragen, worin die Abscissen den Wassergehalt in Prozenten angeben und die Ordinaten die dazu gehörigen spezifischen Volumina. Verbinden wir die aufgetragenen Punkte miteinander, so bekommen wir eine gekrümmte Linie, die ungefähr einer gleichseitigen Hyperbel gleichartig ist.

II.

Die spezifische Wärme der Holzfaser in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind nach den Untersuchungen von Rodewald die spezifischen und Quellungswärmen abhängig von der Temperatur und vom Wassergehalt. Es mussten desshalb Vorkehrungen getroffen werden, die gestatteten die Bestimmungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen und mit Holzfaser von verschiedenem Wassergehalt auszuführen, und hierauf mit demselben Material die Quellungswärme zu messen.

Bevor ich hierauf eingehe, muss ich noch bemerken, dass ich bei diesem und dem folgenden Theil der Arbeit ein andres Trockenverfahren angewandt habe, welches ein bequemes und genaues Bestimmen des Wassergehalts zuliess. Die gereinigte Holzfaser wurde im Zimmer ausgebreitet, öfters durchmischt, und nach acht Tagen in luftdicht verschlossene Gefässe gebracht. So wurde ein gleichmässiges, lufttrockenes Material gewonnen, dessen Gehalt an Wasser, soweit es ihm durch konzentrirte Schwefelsäure entzogen werden konnte, auf $^1/_{10}$ % genau zu bestimmen war, indem nämlich verschiedene Proben von etwa 2—3 g in kleinen Schälchen, die durch aufgeschliffene Glasplatten verschlossen werden konnten, in einen mit reiner konzentrirter Schwefelsäure beschickten Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Diese Trockensubstanzbestimmungen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt, um eine etwaige Schwankung im Wassergehalt kontrolieren zu können; die Abweichungen waren jedoch so gering, dass sie innerhalb der Versuchsfehler lagen. Als Mittelwert habe ich

6.971 % Wasser

in der lufttrocknen Holzfaser gefunden, indem ich dabei annehme, dass derselben durch die Schwefelsäure alles Wasser entzogen wurde. In Wirklichkeit wird dies wohl nicht der Fall sein und durch andre Mittel wie z. B. Phosphorpentoxid wird die Holzfaser noch schärfer getrocknet werden können. Doch kommt es hier vor allem darauf an, sämmtliche Versuche auf denselben Trockenzustand beziehen zu können, und das ist auf diese Art angängig.

Um die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Holzfaser vom Wassergehalt verfolgen zu können, wurde die Holzfaser auf folgende Art in drei verschiedene Trockenstadien gebracht. Das lufttrockne Holz wurde in etwa 15 cm lange Glasgefässe aus Jenaer Glas gebracht, die einen Durchmesser von ca. 28 mm hatten, und mit einem in eine dünne Röhre endigenden, hohlen, eingeschliffenen Glasstopfen versehen waren. Die Gefässe fassten 9—10 gr Substanz, während das Glas ein Gewicht von 20—22 gr hatte. Ich füllte sechs solcher Gefässe. Zwei von ihnen wurden unter einer evakuirten Glasglocke, in der sich Wasser befand, einige Tage belassen, wodurch das Holz einen Wassergehalt von über 20% erreichte. Die andern vier wurden in einem Vakuum-

exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Trotzdem die Substanz sehr fest in den Gefässen zusammengepresst war, ging das Austrocknen doch ziemlich schnell von Statten. Nach drei Tagen waren der Holzfaser ca. 3% entzogen, so dass zwei Gefässe mit etwa 4% Wasser herausgenommen wurden. Etwa drei Wochen später war in den beiden letzten Gefässen die Holzfaser fast völlig trocken, sie enthielt nur noch ca. 0.3% Wasser. Sobald in den Gefässen der gewünschte Wassergehalt erreicht war, wurden sie mit dem eingefetteten Stopfen verschlossen, und, um sie, wie ich weiter unten ausführen werde, auch für die Quellungswärme benutzen zu können, evakuirt; dann wurde die Glasröhre eben oberhalb des Stopfens etwas ausgezogen und abgeschmolzen. Da es aber nötig war, dass die Gefässe in Wasser untersanken, und berechnet werden konnte, dass sie so zu leicht sein würden, beschwerte ich sie vor dem Evakuiren mit einer entsprechenden Menge Quecksilber, welches im Gefäss noch hinreichend Platz hatte.

So hergerichtet konnten die Gefässe zu Wärmemessungen verwandt werden. Hierzu dienten Bunsen'sche Eiskalorimeter, welche sich durch ihre ungewöhnlichen Dimensionen auszeichneten. So betrug der Raum für das Eis im Kalorimeter ca. ein Liter. Die Kalorimeter hingen durch eine Klemmschraube befestigt, in einem mit Wasser gefüllten verschlossenem Zinkblechgefäss, welches wiederum in einer Tonne stand, die mit Eis aufgefüllt wurde. Das Kalorimeter wurde durch eine doppelt gebogene Glasröhre, wie von Schuller und Wartha angegeben, mit einem Quecksilbernäpfchen in Verbindung gebracht. Im übrigen war die Einrichtung genau nach den Angaben, die Rodewald im Journal f. Landwirthschaft Bd. XXXI niedergelegt hat, getroffen. Zum Schluss lasse ich noch eine Abbildung des Kalorimeters mit den für die Quellungswärme nötigen Einrichtungen folgen.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur bedingte Messungen bei verschiedenen Wärmegraden. Ich wählte hierzu 3 verschiedene Temperaturen: 30, 60 und 100°. Um die Holzfaser auf diese Punkte zu bringen und konstant zu halten, benutzte ich bei 30° ein Blechgefäss mit 80 Liter Wasser Inhalt, in welchem durch einen Thermoregulator die Temperatur sehr genau gehalten wurde. Das Wasser wurde durch ein schrauben-

förmiges Rührwerk, das Antrieb von einem Wasserrad erhielt, fortwährend bewegt. Bei 60° benutzte ich ein cylindrisches Kupfergefäss von 5 Liter Inhalt, das mit Asbestpappe umkleidet war, und dessen Temperatur ebenfalls durch einen Thermoregulator und durch ein auf und abgehendes Rührwerk konstant gehalten wurde. Um bei 100° eine gleichmässige Temperatur zu erzielen, verwandte ich den Dampfstrom, wobei natürlich der jeweilige Barometerstand zu beobachten war. Der Siedepunkt des Wassers bei den verschiedenen Barometerständen wurde den Tabellen von Landolt und Börnstein nach Messungen von Regnault entnommen.

Die mit Holzfaser gefüllte Glasröhre wurde nun auf die betreffende Temperatur gebracht, indem sie zunächst in eine weitere Glasröhre, die mit Watte verschlossen werden konnte, gelegt, und beides in eine noch weitere durch einen Kautschuckstopfen verschliessbare Röhre eingeführt wurde. Das Ganze ward dann so lange im Thermostaten erwärmt, bis der Temperaturausgleich erfolgt war. Dieser ist natürlich nur langsam zu erreichen und erfolgt erst nach etwa 5—6 Stunden. Nach Verlauf dieses Zeitraums wurde das Holzfasergefäss sammt seiner Umhüllung aus dem Thermostaten herausgenommen, schnell mit einem auf die betreffende Temperatur erwärmten Handtuch umwickelt, und in das Kalorimeterzimmer gebracht. Hier wurde der Kautschuckstopfen der äusseren Röhre entfernt, die innere am Halse erfasst, und durch Herausziehen des Watteppropfen fiel das Holzfasergefäss in das Kalorimeter, welches dann durch den vorher entfernten Watteverschluss verschlossen wurde. Für die Versuche bei 100° war die äussere Röhre mit einem Zu- und Ableitungsrohr für den Wasserdampf versehen, und ausserdem noch in Wollzeug eingenäht. Die innere Glasröhre wurde durch einen durchbohrten Korken fest in die äussere eingesetzt. Beim Hineinwerfen in das Kalorimeter brauchte also nur das Ganze umgekehrt, und der verschliessende Watteppropfen entfernt zu werden, so dass das auf 100° erhitzte Holzfasergefäss hineinfiel. Es mag noch erwähnt werden, dass bei dem ersten Versuch bei 100° ein Glas zersprang, weswegen für diese Bestimmungen Gläser ohne Stopfen in analoger Weise vorbereitet, dann aber zugeschmolzen wurden.

Etwa $1^1/_2$—2 Stunden, nachdem das erwärmte Gefäss in das Kalorimeter gebracht war, hatte sich die Holzfaser mit ihrer Um-

hüllung bis auf 0 Grad abgekühlt, was sich aus dem Gang des Kalorimeters ergab. Unter Gang versteht man die in einer bestimmten Zeit vom Kalorimeter eingesogene oder auch ausgestossene Quecksilbermenge. Das Einsaugen rührt von einem stetigen Abschmelzen des Eises im Kalorimeter her, da letzteres unter einem grösserem Druck steht, als das Wasser, welches das Kalorimeter umgiebt. Das Ausstossen von Quecksilber, wie es meist zu Anfang des Gebrauchs vorkommt, beruht auf Anfrieren von Eis, was vielleicht in Spannungserscheinungen und umgekehrten Druckverhältnissen seinen Grund hat. Es ist daher nötig, vor und nach jeder Wärmebestimmung den Gang zu messen, einmal nachher, um den Ausgleich kontrollieren zu können, und ferner vorher, weil der Gang von der durch die Wärmezufuhr eingesogenen Quecksilbermenge in Abzug zu bringen, respektive zu ihr zu addieren ist. Diese Summe oder Differenz aus der eingesogenen Quecksilbermenge und dem Gang muss in kalorisches Mass umgewandelt werden. Hierzu muss man die Quecksilbermenge kennen, die eingesogen wird, wenn dem Kalorimeter eine Wärmeeinheit zugeführt wird. Hierfür fanden Schuller und Wartha [1]) 0.01544 g Quecksilber. Diese Einheit entspricht der mittleren spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0 und 100 °. Da bei den Wärmebestimmungen ausser der Holzfaser, auch noch Glas, Wasser und Quecksilber verwandt wurden, so mussten zur Berechnung des Resultats deren spezifische Wärmen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Für Jenaer Glas, woraus die verwandten Röhren gefertigt waren, ist die spezifische Wärme von Rodewald [2]) bestimmt, sie beträgt:

$$0.1745 + 0.0002\,t \text{ von } 0 - t^0$$

Nach Winkelmann [3]) ist die spezifische Wärme des Quecksilbers: von

$$0 - 30^0 = 0.03315$$
$$0 - 60^0 = 0.03295$$
$$0 - 100^0 = 0.03267$$

Die spezifische Wärme des Wassers wurde = 1 gesetzt.

---

[1]) Annal. d. Physik, N. F. Bd. 2, 1877. S. 359.

[2]) Untersuchungen über d. Quellg. d. Stärke 1896. S. 30.

[3]) Benutzt nach Landolt u. Börnstein. Physik-Chem.-Tabellen S. 320 u. f.

Jetzt sind alle Grössen, die zur Berechnung der spezifischen Wärme der Holzfaser nötig sind bekannt:

1. Das Gewicht des Glases,
2. „ „ „ Quecksilbers,
3. „ „ der trocknen Holzfaser,
4. „ „ des in der Holzfaser enthaltenen Wassers,
5. Die Temperatur des Thermostaten, auf welche die Substanz erhitzt wurde,
6. Die vom Kalorimeter eingenommene Quecksilbermenge,
7. Die Dauer der Abkühlung, ausserdem der Gang des Kalorimeters.

Ich habe die ausgeführten Versuche mit den zur Berechnung nötigen Zahlen, in drei Tabellen zusammengestellt, so dass aus jeder derselben die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ersichtlich ist, während der Wassergehalt in jeder Tabelle ein andrer ist.

Spezifische Wärme der Holzfaser mit einem Wassergehalt von 0.28—0.47 % bei 30°—60°—100°.

Angewandte Materialien				Temperatur des Thermostaten	Dauer der Abkühlung	Gang des Kalorimeters	Vom Kalorimeter eingesogene Menge Hg	Resultate
Holzfaser	Wasser	Quecksilber	Glas					
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	30.18	1¾ Std.	— 0.2863	4.1203	0.2810
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	30.28	1½ „	— 0.2838	4.0471	0.2785
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	30.05	1½ „	— 0.0486	3.5876	0.2752
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	59.45	2 „	— 0.0343	7.3989	0.2922
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	59.9	2 „	— 0.0368	7.5159	0.2985
9.0164	0.0256	31.0597	22.2646	60.35	2 „	— 0.0747	7.4799	0.2968
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	100.36	2 „	— 0.3055	13.6123	0.3183
9.6677	0.0454	42.5566	19.9184	100.36	2 „	— 0.2837	13.5658	0.3183

Spezifische Wärme der Holzfaser mit einem Wassergehalt von 3.61—4.5 % bei 30°—60°—100°.

Angewandte Materialien				Temperatur des Thermostaten	Dauer der Abkühlung	Gang des Kalorimeters	Vom Kalorimeter eingesogene Menge Hg	Resultate
Holzfaser	Wasser	Quecksilber	Glas					
8.4425	0.3333	30.9000	26.0391	30.14	1 Std.	+ 0.0535	3.8721	0.2814
8.6593	0.3245	30.3000	22.7829	30.14	1 „	+ 0.0728	3.6165	0.2854
7.7244	0.3637	31.0642	20.4183	30.2	1½ „	— 0.5044	4.1366	0.2817
9.3248	0.4391	34.3114	22.2076	30.3	1½ „	— 0.3802	4.1945	0.2779
8.4425	0.3333	30.9000	26.0391	59.8	1¾ „	— 0.1727	8.3832	0.3018
8.4425	0.3333	30.9000	26.0391	60.3	1½ „	— 0.1512	8.3876	0.3029
8.6593	0.3245	30.3000	22.7829	60.3	1⅔ „	— 0.1630	7.9047	0.3036
9.3248	0.4391	34.3114	22.2076	60.9	2 „	— 0.4113	8.8358	0.3015
7.7244	0.3637	31.0642	20.4183	60.6	2 „	— 0.3795	7.8124	0.3031
7.7244	0.3637	31.0642	20.4183	100.46	2 „	— 0.2650	12.7817	0.3296
9.3248	0.4391	34.3114	22.2076	100.34	2 „	— 0.3086	14.4968	0.3313
9.3248	0.4391	34.3114	22.2076	100.42	2 „	— 0.2681	14.4236	0.3306

Spezifische Wärme der Holzfaser mit einem Wassergehalt von 21.3—23.44 % bei 30°—60°—100°.

Angewandte Materialien				Temperatur des Thermostaten	Dauer der Abkühlung	Gang des Kalorimeters	Vom Kalorimeter eingesogene Menge Hg	Resultate
Holzfaser	Wasser	Quecksilber	Glas					
8.5033	2.5827	29.9866	24.2043	30.14	1 Std.	+ 0.0663	4.8700	0.3128
8.5033	2.5827	29.9866	24.2043	30.14	1 „	+ 0.0410	4.8910	0.3120
7.6595	2.3670	28.0401	23.0473	30.14	1 „	+ 0.0855	4.4993	0.3127
7.6595	2.3670	28.0401	23.0473	30.14	1 „	+ 0.0900	4.4774	0.3080
8.5983	2.3271	31.9610	22.5504	30.22	1½ „	— 0.2415	5.0908	0.3110
8.5033	2.5827	29.9866	24.2043	59.9	1¾ „	— 0.1104	10.3215	0.3386
8.5033	2.5827	29.9866	24.2043	60.5	1½ „	— 0.1124	10.4061	0.3386
8.5983	2.3271	31.9610	22.5504	60.4	2 „	— 0.4406	10.6611	0.3374
8.5983	2.3271	31.9610	22.5504	100.36	2 „	— 0.3286	17.6095	0.3699
8.5983	2.3271	31.9610	22.5504	100.42	2 „	— 0.2490	17.4710	0.3710

Aus den tabellarischen Angaben ist die Berechnung der Resultate folgendermassen zu machen. Ich bediene mich als

Beispiel des letzten Versuches. Die vom Kalorimeter eingenommene Quecksilbermenge beträgt 17.4710 gr. Hiervon ist der Gang — 0.2490 in Abzug zu bringen, und zwar, da die Dauer der Abkühlung 2 Stunden betrug, doppelt mit 0.4980. Es bleiben also 16.9730 Quecksilber übrig. Dividiert man diese durch 0.01544, so erhält man die dem Kalorimeter zugeführte Wärmemenge in Kalorien. Das giebt 1099 Kalorien. Hiervon sind die auf Wasser, Quecksilber und Glas entfallenden Wärmemengen in Abzug zu bringen. Diese werden in der Weise berechnet, dass man ihre angewandten Mengen mit ihren spezifischen Wärmen zwischen 0 und 100° multipliziert, die Produkte addiert, und die erhaltene Summe noch mit der Versuchstemperatur 100.42 (Wasserdampf, Barometerstand 771.5) multipliziert:

Wasser . .	2.3271 ×	(Spez. W. von 0 — 100°)	1.	= 2.3271
Quecksilber	31.9610 ×	„	0.03267	= 1.044
Glas . . .	22.5504 ×	„	0.1945	= 4.386
			100.42 ×	7.7571

= 778.7 Kalorien. Es bleibt demnach für die Holzfaser eine Wärmemenge von 1099 — 778.7 = 320.3 Kolorien übrig. Wenn wir diese dividieren durch das Produkt aus der angewandten Substanz und der Versuchstemperatur 8.5983 × 100.42, so erhalten wir die mittlere spezifische Wärme dieser Holzfaser zwischen 0 und 100° mit 0.3710.

Man sieht zugleich aus dieser Berechnung, dass der auf das Holz entfallende Teil der Wärme nicht einmal die Hälfte von dem beträgt, der durch die andern Materialien in Anspruch genommen wird. Dieses ziemlich ungünstige Verhältnis steigert sich noch bei den Bestimmungen bei 30° und 60°, während es bei den Versuchen mit weniger Wasser sich etwas besser gestaltet. Wenn trotzdem gute Resultate erzielt wurden, so liegt das an dem vorzüglichen Funktionieren des Eiskalorimeters.

Wenn man die Mittelwerte der Resultate aus einer jeden Tabelle in rechtwinklige Koordinaten einträgt, in der die Abscissen die Temperatur angeben, und die Ordinaten die spezifischen Wärmen bei der betreffenden Temperatur, so ergiebt sich, dass die 3 Punkte aus jeder Tabelle fast genau in einer geraden Linie liegen, woraus wir entnehmen können, dass die spezifischen Wärmen von der Temperatur linear abhängig sind. Um die

gefundenen Werte genau linear auszugleichen, muss man in Erwägung ziehen, dass bei 100° im Dampfstrom eine Überhitzung ausgeschlossen ist, also der Wert dieser Bestimmungen wahrscheinlich zu niedrig ist, während bei 30 und 60° höhere und niedere Werte gleich wahrscheinlich sind. Nach der Ausgleichung können wir jetzt die spezifische Wärme der Holzfaser zwischen 0 und 100° durch die Formel $s_t = a + bt$ ausdrücken, in der t die spezifische Wärme von der Temperatur t, a dieselbe bei $t = 0°$, und b den Koeffizienten bedeutet, der mit der Temperatur multipliziert, und zu a addiert, die spezifische Wärme bei der gewünschten Temperatur ergiebt. Durch diese Formel können wir jetzt die spezifischen Wärme bei jeder Temperatur zwischen 0 und 100 für Holzfaser in einem der drei Trockenzustände, die wir bei den Bestimmungen angewandt haben, berechnen. Für diese ergiebt sich:

a. bei einem Wassergehalt von 0.28—0.47 %
$s_t = 0.2600 + 0.000605\ t$

b. bei einem Wassergehalt von 3.61—4.5 %
$s_t = 0.2605 + 0{,}000705\ t$

c. bei einem Wassergehalt von 21.3—23.4 %
$s_t = 0.2855 + 0.000865\ t.$

Diese Gleichungen geben die Mittel der zwischen gleichen Temperaturen gefundenen spezifischen Wärmen in folgender Art wieder.

	Berechnet	Gefunden
Zu a:		
Zwischen 0— 30	0.2781	0.2782
0— 60	0.2963	0.2958
0—100	0.3205	0.3183
Zu b:		
Zwischen 0— 30	0.2816	0.2816
0— 60	0.3028	0.3028
0—100	0.3310	0.3305
Zu c:		
Zwischen 0— 30	0.3114	0.3113
0— 60	0.3374	0.3382
0—100	0.3720	0.3705.

Jetzt haben wir noch die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Holzfaser vom Wassergehalt festzustellen. Es lässt sich das in der Weise ermöglichen, dass wir aus den drei Tabellen immer die Bestimmungen mit derselben Temperatur zusammenstellen. So erhalten wir durch den verschiedenen Wassergehalt für jede Temperatur 3 Mittelwerte. Tragen wir diese wieder in rechtwinklige Koordinaten ein, in denen die Abscissen die spezifischen Wärmen bezeichnen, und die Ordinaten den betreffenden Wassergehalt, so ergiebt sich, da die drei Punkte fast genau in einer geraden Linie liegen, wiederum, dass die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Wassergehalt der Holzfaser, linear ist. Gleichen wir die drei zusammengehörigen Punkte jedesmal aus, so erhalten wir durch folgende Gleichungen die spezifischen Wärmen mit einem beliebigen Wassergehalt (s_w).

1. zwischen 0 und 30°
   $s_w = 0.2770 + 0.001443 . w.$
2. zwischen 0 und 60°
   $s_w = 0.2955 + 0.001841 . w.$
3. zwischen 0 und 100°
   $s_w = 0.3195 + 0.002476 . w.$

Durch Umformung dieser Gleichungen können wir bei einer gegebenen spezifischen Wärme (s) der Holzfaser, deren Wassergehalt y ermitteln

1. zwischen 0 – 30°
   $w = (s - 0.2770) : 0.001443$
2. zwischen 0 — 60°
   $w = (s - 0.2955) : 0.001841$
3. zwischen 0 — 100°
   $w = (s - 0.3195) : 0.002476.$

Wendet man diese Gleichungen auf die mittelst der ersten Formel gefundenen spezifischen Wärmen an so erhalten wir den Wassergehalt der Holzfaser. Folgende Tabelle giebt zunächst die durch Bestimmungen gefundenen spez. Wärmen, nebst dem dazu gehörigen Wassergehalt, und im Vergleich damit die durch die Formeln berechneten spezifischen Wärmen mit dem zugehörigen berechneten Wassergehalt.

Temperatur	Gefunden		Berechnet	
	Spezifische Wärme der Holzfaser	Wassergehalt im Mittel g	Spezifische Wärme der Holzfaser	Wassergehalt g
Zwischen 0—30°	0.2781	0.3234	0.2782	0.7
	0.2816	3.704	0.2816	3.2
	0.3114	23.44	0.3113	23.8
Zwischen 0—60°	0.2963	0.3234	0.2958	0.4
	0.3028	3.704	0.3028	4.0
	0.3374	23.44	0.3382	23.1
Zwischen 0—100°	0.3205	0.4676	0.3185	0.4
	0.3310	4.497	0.3305	4.7
	0.3720	21.3	0.3705	21.2

Nachdem wir die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Holzfaser von Temperatur und Wassergehalt durch zwei Gleichungen ausgedrückt haben, ist es uns möglich, eine dritte aufzustellen, mittelst der wir im Stande sind, die spezifische Wärme bei jeder beliebigen Temperatur zwischen 0 und 100 und bei jedem beliebigen Wassergehalt zu berechnen. Zunächst können wir durch graphische Darstellung die spezifische Wärme bei 0° und beliebigem Wassergehalt finden, und sie durch die Formel

$$s_{w\,t_0} = 0.2590 + 0.000975\ w$$

ausdrücken, worin $s_{w\,t_0}$ die spez. Wärme beim Wassergehalt w und der Temperatur t = 0, ferner 0.000975 eine Konstante bedeutet. Jetzt ist also die spez. Wärme bei 0° und jedwedem Wassergehalt bekannt, es bleibt noch übrig, dieselbe auch bei jeder Temperatur berechnen zu können. Bei einer beliebigen Temperatur und 0 Wasser ist die spez. Wärme = 0.2590 + 0.000605 t, da aber der Koeffizient von t mit dem Wassergehalt steigt, so muss die Abhängigkeit dieses Steigens vom Wassergehalt gesucht werden. Dann haben wir alle notwendigen Grössen und kommen so zu der Gleichung:

$$s_{wt} = 0.2590 + 0.000975\ w + 0.000605\ t + 0.000015\ tw$$

in der w der Wassergehalt
„ „ t die Temperatur

und s_{wt} die gesuchte spez. Wärme von dem betr. Wassergehalt und der Temperatur ist.

Die Grenzen, innerhalb welcher die Formel Gültigkeit hat, sind für

t zwischen 0 und 100
w „ 0 „ 27.07.

Berechnet man nach dieser Formel die spez. Wärme der Holzfaser bei der Temperatur und dem Wassergehalt der vorhergehenden Tabelle, und vergleicht die Resultate miteinander, so ergeben sich nahezu übereinstimmende Werte.

Temperatur	Wassergehalt %	Spez. Wärme	Nach der allgemeinen Formel berechnete Spez. Wärme
Zwischen 0—30°	0.7	0.2782	0.2782
	3.2	0.2816	0.2817
	23.8	0.3113	0.3110
Zwischen 0—60°	0.4	0.2958	0.2961
	4.0	0.3028	0.3031
	23.1	0.3382	0.3386
Zwischen 0—100°	0.4	0.3185	0.3205
	4.7	0.3305	0.3310
	21.2	0.3705	0.3720

III.

Die Quellungswärme als Funktion vom Wassergehalt und ihr Zusammenhang mit der Volumzusammenziehung.

Da die Quellungswärme, wie von Rodewald nachgewiesen, eine Funktion vom Wassergehalt ist, so wurde sie von der Holzfaser in verschiedenem Trockenzustand bestimmt. Ich benutzte dafür zunächst die zur Messung der spezifischen Wärme verwandten Gefässe mit einem Wassergehalt von etwa 0.3 und 3.7 %.

Ausserdem richtete ich in derselben Art neue Gefässe her mit stetig steigendem Wassergehalt, die alle so weit als möglich mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuirt wurden. Die Messungen wurden bei 0° im Eiskalorimeter ausgeführt. Hierzu bedurfte es einer Vorrichtung, wie ihn die Figur 2 der Abbildungen zeigt. Dieselbe besteht aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren von verschiedener Weite, deren innere oben herausragt, und zur besseren Handhabe umgebogen ist, während an ihrem unteren Ende eine Messingnase horizontal befestigt ist. Die äussere Röhre hat oben einen Messinggriff und unten eine durchlochte Messingplatte. In diese wird die Spitze des mit Holzfaser gefüllten Gefässes geschoben, und dasselbe dann durch Draht mit dem Apparat fest verbunden. Das Ganze wird in das Kalorimeter gesetzt, so dass das Holzfasergefäss vollkommen im Wasser steht, das Kalorimeter wird mit Watte verschlossen. Wenn nach einigen Stunden der Temperaturausgleich erfolgt, und der Gang gemessen ist, dreht man die innere Röhre des Apparats um ihre Längsaxe, indem man an der Handhabe anfasst und die äussere an dem Messinggriff festhält, so lange, bis die Messingnase an die Spitze des Gefässes stösst. Diese ist vorher angeritzt, so dass sie schon durch einen kleinen Druck abspringt. Da das Gefäss luftleer gepumpt ist, so strömt das Wasser von 0° in dasselbe hinein, die Holzfaser beginnt zu quellen und es entsteht Wärme, welche ein Einsaugen von Quecksilber durch das Kalorimeter zur Folge hat. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist die Temperaturdifferenz ausgeglichen, so dass die Quecksilberabnahme im Schälchen ermittelt werden kann. Diese Differenz giebt, nach Abzug des Gangs und dividirt durch 0.01544, die von der gesammten Substanz beim Quellen entwickelte Wärmemenge in Kalorien. Auf die Einheit bezogen muss dieselbe daher noch durch das Gewicht der angewandten Holzfaser dividirt werden. Der Quotient giebt dann die Quellungswärme für 1 g bei 0° an und zwar ohne irgend eine Korrektion. Man könnte vielleicht die Frage aufwerfen, ob durch die sich in Wärme umsetzende lebendige Kraft, deren Entstehungsursache in dem Einströmen des Wassers in das evakuirte Gefäss gegeben ist, eine Korrektion erforderlich wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall, da das Wasser in den leeren Raum einströmt, also auch keine Arbeit leistet. Auch könnte beim Durchdrängen des Wasser durch die

enge Öffnung der Glasröhre durch Reibung Wärme entstehen. Dass diese Wärmeentwickelung irrelevant ist, habe ich durch Versuche mit luftleeren Glasröhren bewiesen, indem nämlich der Gang des Kalorimeters vor und nach dem Eintritt des Wassers derselbe war. Nachstehende Tabelle zeigt die Quellungswärme in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Quellungswärme der Holzfaser bei o° und verschiedenem Wassergehalt.

Angewandte Holzfaser (trocken)	Wassergehalt der Holzfaser		Dauer der Quellung im Kalorimeter	Gang des Kalorimeters	Die vom Kalorimeter eingenommene Menge Quecksilber	Resultate
	g	%				kg
9.0164	0.0256	0.28	1 1/2 Std.	0.3554	2.8301	16.45
9.3587	0.0206	0.22	„	0.1450	2.5810	16.32
8.4425	0.3333	3.80	„	0.1416	1.5510	10.28
8.6593	0.3255	3.61	„	0.1148	1.5232	10.10
8.7307	0.6542	6.97	„	0.1222	1.1090	6.389
8.5881	0.6434	6.97	„	0.1162	1.0755	6.324
8.3926	0.8456	9.15	„	0.0856	0.8273	4.901
9.0197	0.9287	9 33	„	0.0789	0.8962	5.064
8.9037	1.2747	12.53	„	0.0905	0.5901	2.893
7.8549	1.1584	12.85	„	0.0805	0.5184	2.859
9.7529	1.7196	15.0	„	0.0642	0.4447	1.968
8.9621	1.6454	15.5	„	0.0637	0.4103	1.922
8.7447	1.8455	17.42	„	0.0518	0.2736	1.198
9.8472	2.4088	19.64	„	0.0553	0.1821	0.6598
9.3297	2.5803	21.66	„	0.0350	0.1234	0.4128

Tragen wir die Resultate dieser Tabelle wieder in rechtwinkliche Koordinaten ein, worin die Abscissen den Wassergehalt in Prozenten, die Ordinaten die Quellungswärmen in Kalorien bedeuten, so erhalten wir, wenn wir die eingetragenen Punkte miteinander verbinden, eine gekrümmte Linie, die wie bei der Volumzusammenziehung einen hyperbolischen Charakter trägt, und mit derselben sehr angenähert parallel läuft, wie die anliegende Darstellung zeigt. Wir sind daher zu der Annahme berechtigt, dass die Volumkontraktion proportional der Quellungswärme ist. Wie aus der Tabelle der Quellungswärmen ersichtlich, konnte die Ab-

hängigkeit derselben vom Wassergehalt bis zu etwa 22 % Wassergehalt verfolgt werden, wo noch eine Wärmeentwicklung von 0.4 Kalorien nachgewiesen wurde. Die Volumkontraktion dagegen konnte mit einiger Sicherheit nur bis 18 % Wasser ermittelt werden. Jedenfalls aber sind bei diesen beiden Punkten die Quellungserscheinungen noch nicht zu Ende, was man bei der Quellungswärme sowohl aus der letzten Bestimmung, wie aus der graphischen Darstellung ersehen kann. Ein Aufhören von Volumkontraktion und Quellungswärme wird erst stattfinden, wenn das Quellungsmaximum erreicht ist. Als Quellungsmaximum habe ich in der Einleitung den Gehalt an Wasser bezeichnet, welches die Holzfaser aufnimmt, wenn es ihr im gasförmigen Zustande im dampfgesättigtem Raum zugeführt wird. Ich habe dasselbe bestimmt, indem ich Schälchen mit etwa 3 g lufttrockner Substanz (mit 6.971 % Wasser) so lange unter einer evakuirten Glasglocke, in der sich am Boden etwas Wasser befand, stehen liess, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte. Die Bestimmungen ergaben:

27.45 % Wasser
und 26.69 „ „
im Mittel 27.07 % Wasser.

Nehmen wir diesen Werth als richtig an, so wird also bis zu einem Wassergehalt von 27.07 % die quellende Holzfaser ihr Volumen kontrahieren, und Wärme abgeben. Schon Quincke [1]) sagt in seiner Abhandlung über Imbibition, dass, so lange Quellung stattfindet, auch Volumkontraktion erfolgt.

Wir können diesen noch erweitern und sagen: So lange Quellung stattfindet, erfolgt auch Volumkontraktion und Wärmeentwicklung, beide sind einander proportional.

IV.

Abgeleitete Grössen.

Die experimentell gefundenen Grössen dieser Arbeit können noch zur Berechnung andrer Grössen verwertet werden.

Ich habe hierzu die Gleichungen benutzt, welche Rodewald in seinen Untersuchungen über die Quellung dafür entwickelt hat.

[1]) Pflügers Archiv 1870.

A. Der Kompressibilitätskoeffizient der gequollenen Holzfaser.

Für den Kompressibilitätskoeffizienten (d. h. diejenige Grösse, um welche das Volumen abnimmt, wenn der auf ihm lastende Druck um eine Einheit zunimmt) der gequollenen Substanz $\frac{dv}{dp}$ giebt Rodewald (pag 74) folgende Formel:

$$\frac{T\,(\sigma^1-\sigma)^2\,(CM+W)}{\varrho^2}$$

Hierin bedeutet:

T die absolute Temperatur

$\sigma^1-\sigma$ die Volumkontraktion berechnet aus dem spez. Volumen der gequollenen Holzfaser unter Wasser (σ^1) um dem der trocknen unter Petroleumäther (σ),

C die spez. Wärme der gequollenen Holzfaser (mit 27.07% H_2O) bei 20°,

M die Masse,

W die spez. Wärme des Quellungswassers und

ϱ die Quellungswärme bei oH_2O und 20°.

Zu C ist zu bemerken, dass man die wahre spez. Wärme von X° erhält, wenn man in der für dieselbe gegebenen Formel statt t einsetzt: 2 t, da die Formel nur die mittlere spez. Wärme von o bis t angiebt.

Zu ϱ. Da die Volumzusammenziehung ($\sigma^1-\sigma$) bei 20° gemessen wurde, so müssen wir auch die Quellungswärme von 0° auf 20° reduzieren, und zwar können wir das mit Hilfe der Formel für die Abhängigkeit der Quellungswärme von der Temperatur (Rodewalds Untersuchungen pag 81) wonach $\frac{d\varrho}{dT} = K - C$ ist. K bedeutet die spez. Wärme der trocknen Holzfaser bei 20° und C wie oben die der gequollenen bei 20°. Also ist die Quellungswärme bei 20° $= 20 \times -(0.0428) \cdot 17$ kal. ($H_2O = 0$).

Sonach können wir jetzt in der oben gegebenen Gleichung setzen:

$$\begin{aligned} T &= 293\ (20^0) \\ \sigma^1-\sigma &= -0.0408 \\ M &= 1 \\ C &= 0.3258 \\ W &= 0.2707 \\ \varrho &= -17.85. \end{aligned}$$

Da wir den Druck in mechanischem Masse messen wollen, so müssen wir sowohl die spezifische wie die Quellungswärme in diesem Masse ausdrücken. Wir müssen desshalb diese Grössen mit dem mechanischen Wärmeäquivalent 1 kal = 42400 gcm multiplizieren.

Demnach ist also der Kompressibilitätskoeffizient:

$$\frac{dv}{dp} = \frac{293\ (0.0408)^2\ (0.3258 + 0.27)\ 42.400}{(17.85 \times 42400)^2} = 0.00000002152.$$

Diese Kompression würde entstehen durch den Druck von 1 gr auf ein □ cm.

B. Ausdehnungskoeffizient der gequollenen Holzfaser.

Bei gleicher Temperatur wird der Unterschied der beiden spezifischen Wärmen des Holzfaser (gequollen und ungequollen) durch folgende Gleichung dargestellt (Rodewald pag. 77):

$$C_v - C_p = T \frac{\left(\frac{\delta_p\, v}{\delta\, T}\right)^2}{\frac{\delta_T\, v}{\delta\, p}}$$

Hierin ist:

$C_v - C_p = K - C$

T die Absolute Temperatur

$\frac{\delta_p\, v}{\delta\, T}$ der Ausdehnungskoeffizient

$\frac{\delta_T\, v}{\delta\, p}$ der Kompressibilitätskoeffizient.

Da uns nun der Unterschied der beiden spezifischen Wärmen, sowie der Kompressibilitätskoeffizient bekannt sind, so können wir aus dieser Formel den Ausdehnungskoeffizienten berechnen. Wir erhalten durch Umformung:

$$\frac{\delta_p\, v}{\delta\, T} = \sqrt{\frac{(C_v - C_p)\ \frac{\delta_T\, v}{\delta\, p}}{T}}$$

in welcher Gleichung alle Wärmemasse mit dem mechanischen Äquivalent der Wärme zu multiplizieren sind.

Wir setzen für:

$$C_v - C_p = 0.0426 \cdot 42400$$

$$\frac{\delta_T v}{\delta p} = \frac{\delta v}{\delta p} = 0.00000002152$$

$T = 293$, also ist:

$$\frac{\delta_p v}{\delta T} = \sqrt{\frac{0.0426 \times 0.00000002152 \times 42400}{293}}$$

$= 0.0003638$ der Ausdehnungskoeffizient der gequollenen Holzfaser.

C. Die maximale Arbeitsleistung bei der Quellung.

Den mittleren Druck, unter dem die Volumzusammenziehung erfolgt, erhält man nach Rodewald (p. 82), indem man die Volumzusammenziehung $(\sigma^1 - \sigma) = -0.0408$ durch den Compressibilitätskoeffizienten dividirt. Derselbe beträgt demnach:

$$\frac{\sigma^1 - \sigma}{\frac{dv}{dp}} = \frac{0.0408}{0.00000002152}$$

$= 1730000$ g pr. □ cm oder 1674 Athmosphären.

Hieraus ergiebt sich die Arbeit, wenn wir noch mit der Volumverminderung multiplizieren:

$$\frac{(0.0408)^2}{0.00000002152} = 77380 \text{ gcm} = 1.82 \text{ kal.}$$

Dividiren wir diese Zahl noch durch die Quellungswärme von 17.852 kal., so erhalten wir den grösst möglichsten Nutzeffekt mit $\frac{1.82}{17.852} = 10.20\,\%$

V.

Zusammenstellung der Resultate.

Die vorstehende Untersuchung hat folgende Resultate ergeben:

1. Bei der Quellung der Holzfaser sind Volumzusammenziehung und Quellungswärme einander proportional.
2. Im wasserdampfgesättigtem Raum nimmt die trockne Holzfaser 27.07 % Wasser auf, bis hin zu diesem Wassergehalt findet Volumkontraktion und Wärmeentwickelung. statt.

3. Die spezifische Wärme der Holzfaser beim Wassergehalt w und der Temperatur t lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken

$$s_{wt} = 0.2590 + 0.000975\ w + 0.000605\ t + 0.000015\ tw$$

Die Gleichung gilt von $t = 0$ bis $t = 100$ und von $w = 0$ bis $w = 27.07\ \%$.

4. Der Kompressibilitätskoeffizient der gequollenen Holzfaser beträgt:

0.00000002152 pro g pr □ cm.

5. Der Ausdehnungskoeffizient der gequollenen Holzfaser beträgt 0.0003638.
6. Der mittlere Druck, unter dem das Wasser in der gequollenen Holzfaser steht, beträgt 1730000 g pr □ cm od. 1674 Athmosphären.
7. Wenn durch die Quellung der Holzfaser Arbeit geleistet wird, so lässt sich höchsten Falls ein Nutzeffekt von 10.2 % der gesammten Quellungswärme erzielen.

Die vorliegende Arbeit wurde im landwirtschaftlichen Institut der Universität Kiel vom Januar 1895 bis März 1896 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Chef und Lehrer Herrn Professor Dr. Rodewald für die liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Berend Friedrich Karl Julius Volbehr bin geboren am 17. August 1869 zu Kiel als Sohn des † Dr. phil. Friedrich Volbehr. Ich besuchte das Gymnasium bis zur Obersekunda, welche ich Weihnachten 1886 verliess, um mich dem Apothekerberufe zu widmen. Das erste pharmazeutische Examen bestand ich im Jahre 1889 in Eutin. Meiner Militärpflicht genügte ich vom 1. Oktober 1890/91 in Rendsburg. Vom Sommersemester 1893 bis zum Wintersemester 1895/96 (incl.) studirte ich in Kiel Pharmazie und Naturwissenschaften.

Im Herbst 1894 bestand ich das pharmazeutische Staatsexamen. Seit dem 1. Januar 1895 bin ich Assistent am landwirtschaftlichen Institut der hiesigen Universität.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Curtius, Deussen, Falk, Karsten, Reinke, Rodewald, Rügheimer, Schütt, Stoehr, Weber.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen herzlichsten Dank.

Thesen.

I.

Süssstoffe mit den Eigenschaften wie sie das Fahlbergsche Saccharin besitzt, werden nie im Stande sein, den Rohrzucker zu verdrängen.

II.

Die Abtrennung der Gattung Hydrokotyle von den Umbelliferen ist nicht gerechtfertigt.

III.

Thallodische Pflanzen kommen nicht nur bei Kryptogamen vor, sondern auch bei höheren Pflanzen.

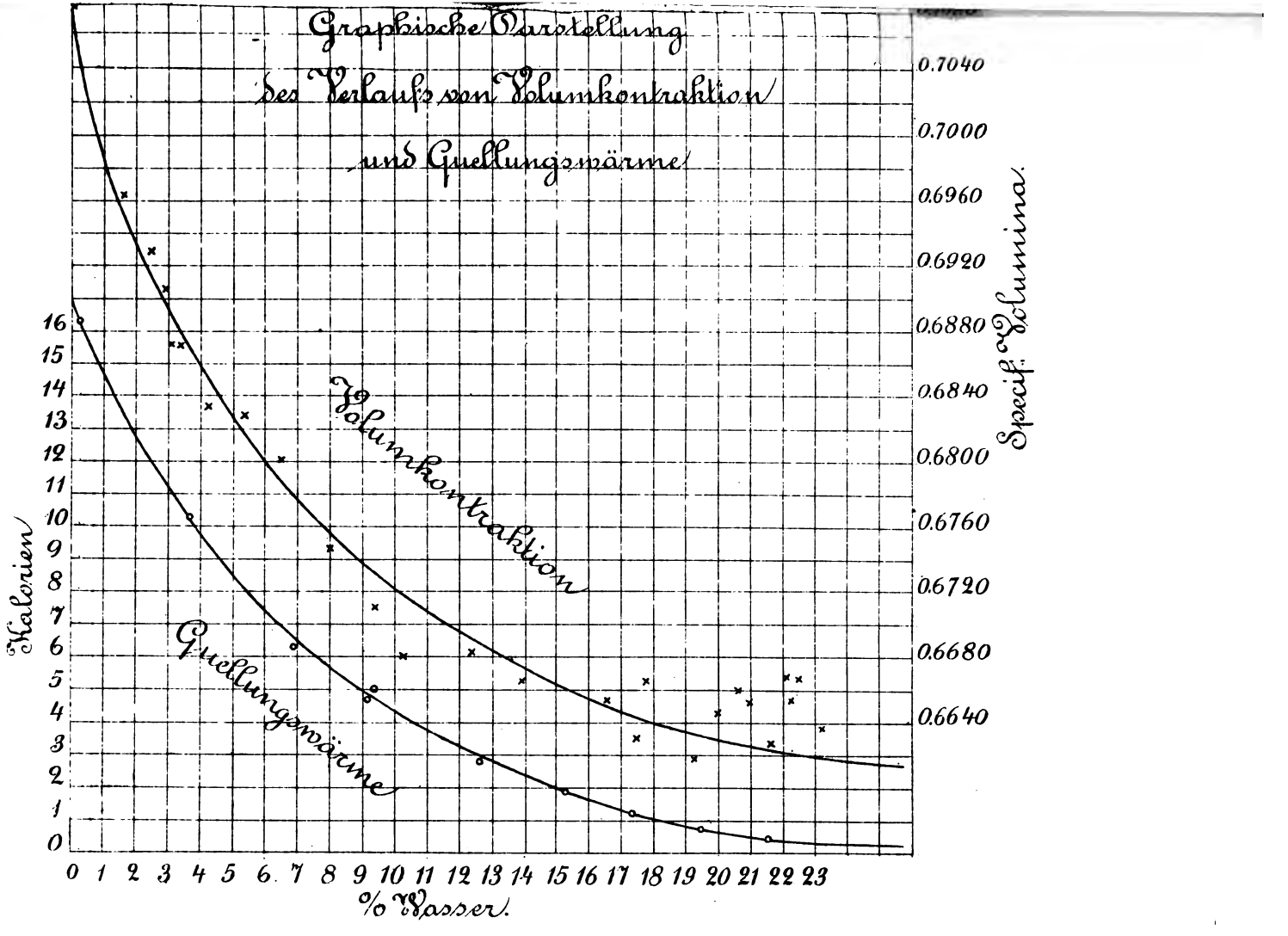
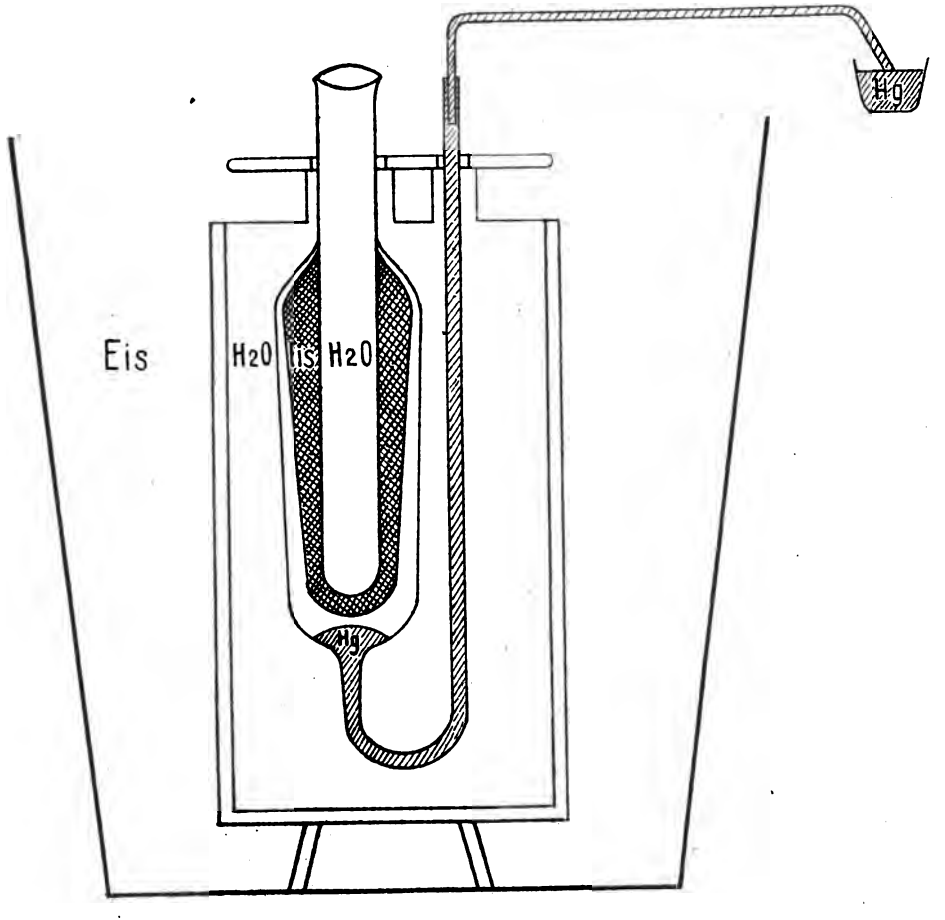

Graphische Darstellung
des Verlaufs von Volumkontraktion
und Quellungswärme
Volumkontraktion
Quellungswärme
Kalorien
% Wasser.
Specif. Volumina.
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23
0.7040
0.7000
0.6960
0.6920
0.6880
0.6840
0.6800
0.6760
0.6720
0.6680
0.6640

Fig. 1. Eiskalorimeter

Maafsst. 1:5.



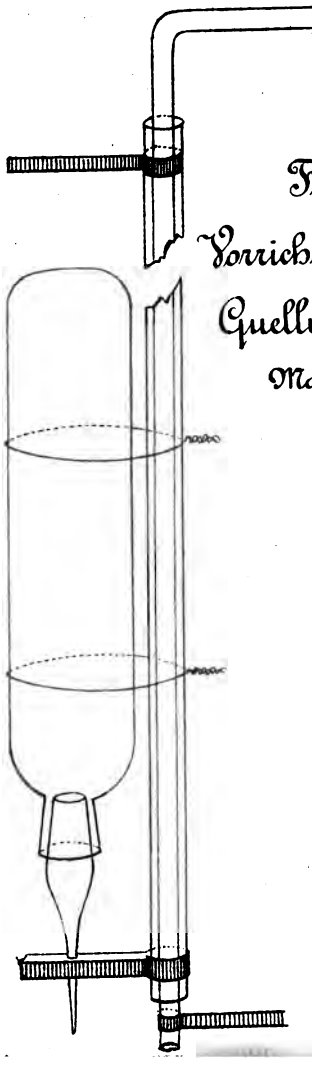
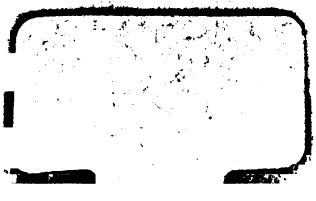


Fig. 2.

Vorrichtung für die Quellungswärme.

Maafsst. 1 : 2.

3 2044 102 823 663



HULZER BINDER

3 2044 102 823 663

WHOLESALE BINDERY